

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-038906

(43)Date of publication of application : 13.02.1996

---

(51)Int.Cl.

B01J 29/22  
B01D 53/86  
B01D 53/94

---

(21)Application number : 06-179977

(71)Applicant : SHIN A C II:KK

mitsui mining & smelting co  
ltd

(22)Date of filing : 01.08.1994

(72)Inventor : NIIMURA KEIICHI

MASUDA GOJI

YAGI MORIYASU

SHINODA KIYOSHI

---

(54) CATALYST FOR REMOVING NITROGEN OXIDE AND REMOVING METHOD OF NITROGEN OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently remove NOX in exhaust gas over a wide temp. range from low temp. to high temp.

CONSTITUTION: The catalyst to remove nitrogen oxides is produced by coating a honeycomb carrier with an inorg. material essentially comprising a powder mixed with mordenite which carries Ag. Dimethylether is added to exhaust gas, which is brought into contact with the catalyst to remove nitrogen oxides at 100-500°C.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.01.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-38906

(43) 公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
B 0 1 J 29/22	Z A B A			
B 0 1 D 53/86	Z A B			
53/94				
		B 0 1 D 53/ 36	Z A B G	
			1 0 2 G	
		審査請求	未請求	請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-179977

(22) 出願日 平成8年(1994)8月1日

(71) 出願人 393005163

株式会社新エイシーイー

茨城県つくば市荻間2530番地

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(72) 発明者 新村恵一

茨城県つくば市荻間2530番地 株式会社新

エイシーイー内

(72) 発明者 増田剛司

茨城県つくば市荻間2530番地 株式会社新

エイシーイー内

(74) 代理人 弁理士 白井 博樹 (外7名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物除去触媒および窒素酸化物除去方法

(57) 【要約】

【目的】 低温から高温まで幅広い温度範囲にわたって、排ガス中のNO<sub>x</sub>を効率的に除去する。

【構成】 Agを担持したモルデナイトを混合した粉末を主成分とする無機物をハニカム担体にコーティングしたことを特徴とする窒素酸化物除去触媒と、ジメチルエーテルを排ガスに添加し、該排ガスを前記窒素酸化物除去触媒に100℃～500℃で接触させることを特徴とする窒素酸化物除去方法。

(2)

特開平8-38906

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Agを担持したモルデナイトを混合した粉末を主成分とする無機物をハニカム担体にコーティングしたことを特徴とする窒素酸化物除去触媒。

【請求項2】 ジメチルエーテルを排ガスに添加し、該排ガスを請求項1に記載の窒素酸化物除去触媒に100℃～500℃で接触させることを特徴とする窒素酸化物除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、内燃機関の窒素酸化物除去触媒および窒素酸化物除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、排気ガス中のNO<sub>x</sub>除去は、一般のガソリンエンジンの場合には、その排気を三元触媒に導入することにより通官行われているが、ディーゼルエンジンやリーンバーンガソリンエンジン等の場合には、排気ガス中の酸素量が多いために三元触媒が使用できず、還元触媒を用いることにより排気ガス中のNO<sub>x</sub>を浄化するようにしている。

【0003】 例えば、窒素酸化物除去触媒として特開平6-7641号公報においては、アルミナ又はアルミナ系複合酸化物にAgを担持し、排ガス中のNO<sub>x</sub>を浄化させている。また、窒素酸化物除去方法としては、NO<sub>x</sub>と炭化水素の選択還元反応を促進するために、炭化水素を排ガスに添加し該排ガスを触媒に接触させる方法が知られている（小笠原他；ディーゼル用De-NO<sub>x</sub>コンバータの實用化、自動車技術会学術講演会前刷集217（1994-5））。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このようなAgをアルミナ等に担持した触媒では比較的高い温度（350℃以上）でNO<sub>x</sub>活性を示し、低温から幅広い温度範囲でNO<sub>x</sub>活性が得られず、ディーゼルエンジンのような内燃機関では充分なNO<sub>x</sub>浄化が行えないという問題を有している。

【0005】 本発明は上記問題を解決するものであって、低温（100℃前後）から高温（500℃前後）まで幅広い温度範囲にわたって、排ガス中のNO<sub>x</sub>を効果的に除去することができる内燃機関の窒素酸化物除去触媒および窒素酸化物除去方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 そのために本発明の内燃機関の窒素酸化物除去触媒は、Agをイオン交換した、ゼオライトの一種であるモルデナイトを混合した粉末を主成分とする無機物をモノシリックなハニカム担体にコーティングしたことを特徴とするものである。なお、モルデナイトに担持するAgの量は金属換算で0.1wt%～5wt%が好ましい。また、ハニカム担体にコーテ

ィングする他、例えば、ペレット成形品、粉末状等にしてもよい。さらに、本発明の内燃機関の窒素酸化物除去方法は、ジメチルエーテルを排ガスに添加し、該排ガスを前記窒素酸化物除去触媒に100℃～500℃で接触させることを特徴とするものである。

【0007】

【作用および発明の効果】 本発明においては、モルデナイトが低温でジメチルエーテル等を吸着することは知られており、この吸着されたジメチルエーテルが排ガス中のNO<sub>x</sub>とAgに由来する活性点上で反応し、その結果としてNO<sub>x</sub>浄化性能が発現し、低温から高温まで幅広い温度領域で優れたNO<sub>x</sub>浄化性能を発揮させることができる。

【0008】

【実施例】 以下、本発明の実施例について説明する。

【0009】 【実施例1】 硝酸銀又は酢酸銀溶液を用いてAgが3wt%になるように含浸担持したモルデナイト50g、アルミナゾル37.5gおよび水172.5gを撹拌ボールミルに投入し、粉砕してスラリーを得、得られたスラリーをモノリス担体基材（0.026L、400セル）に塗布量2g/個になるように塗布し乾燥後、500℃で2時間焼成し、触媒No. 1を調製した。この触媒を排ガス中に配置し、ジメチルエーテルを添加し100～500℃まで連続昇温させ、出口NO<sub>x</sub>濃度を測定した。

【0010】 【実施例2】 Agの担持量1wt%にする以外は実施例1の触媒No. 1と同様にして触媒No. 2を調製した。また、実施例1と同様にしてNO<sub>x</sub>濃度を測定した。

【0011】 【実施例3】 Agの担持量5wt%にする以外は実施例1の触媒No. 1と同様にして触媒No. 2を調製した。また、実施例1と同様にしてNO<sub>x</sub>濃度を測定した。

【0012】 【比較例1】 用いるゼオライトをZSM-5に代える以外は実施例1の触媒No. 1と同様にして触媒No. 101を調製した。また、実施例1と同様にしてNO<sub>x</sub>濃度を測定した。

【0013】 【比較例2】 用いるゼオライトをアルミナに代える以外は実施例1の触媒No. 1と同様にして触媒No. 201を調製した。また、実施例1と同様にしてNO<sub>x</sub>濃度を測定した。

【0014】 【比較例3】 用いる担持金属をPtに代える以外は実施例1の触媒No. 1と同様にして触媒No. 301を調製した。また、実施例1と同様にしてNO<sub>x</sub>濃度を測定した。

【0015】 が3wt%になるように含浸担持したモルデナイト50g、アルミナゾル37.

【比較例4】 用いる担持金属をPt、用いるゼオライトをZSM-5に代える以外は実施例1の触媒No. 1と同様にして触媒No. 401を調製した。また、実施例

(3)

特開平8-38906

3

4

1と同様にしてNO<sub>x</sub>濃度を測定した。

【0016】【比較例5】用いる担持金属をCoに代える以外は実施例1の触媒No. 1と同様にして触媒No. 501を調製した。また、実施例1と同様にしてNO<sub>x</sub>濃度を測定した。

【0017】【比較例6】実施例1の触媒No. 1を用い、排ガスに添加するジメチルエーテルをプロピレンに代えて、実施例1と同様にしてNO<sub>x</sub>濃度を測定した。

【0018】【比較例7】実施例1の触媒No. 1を用い、排ガスに添加剤を加えないで実施例1と同様にしてNO<sub>x</sub>濃度を測定した。

\*【0019】上記各実施例および比較例についてディーゼルエンジン排気ガスを用いて下記条件で性能評価試験を行った結果を表1および表2に示す。なお、表1および表2は排ガス温度がそれぞれ200℃、400℃での評価結果を示し、実施例の触媒は、低温から高温まで幅広い温度領域で優れたNO<sub>x</sub>浄化性能が得られている。

【0020】（性能評価条件）ディーゼル実ガス、HC=2500ppm（C1換算）、NO=650ppmO<sub>2</sub>=15%、H<sub>2</sub>O=0.5%、SV=33,000h

【0021】

\*【表1】

触 媒	添加剤	転化率(%)		備 考
		NO <sub>x</sub>	HC	
実施例1	Ag,3wt%/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	10	5	触媒NO.1
実施例2	Ag,1wt%/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	7	3	触媒NO.2
実施例3	Ag,5wt%/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	13	8	触媒NO.3
比較例1	Ag,3wt%/ZSM-5	3	2	触媒NO.101
比較例2	Ag,3wt%/TiO <sub>2</sub>	0	1	触媒NO.201
比較例3	Pt,8wt%/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	9	15	触媒NO.301
比較例4	Pt,8wt%/ZSM-5	9	19	触媒NO.401
比較例5	Co,8wt%/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	5	3	触媒NO.501
比較例6	Ag,3wt%/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	3	2	触媒NO.1
比較例7	Ag,3wt%/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	0	—	触媒NO.1

【0022】

※ ※【表2】

触 媒	添加剤	転化率(%)		備 考
		NO <sub>x</sub>	HC	
実施例1	Ag,3wt%/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	22	98	触媒NO.1
実施例2	Ag,1wt%/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	19	85	触媒NO.2
実施例3	Ag,5wt%/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	25	99	触媒NO.3
比較例1	Ag,3wt%/ZSM-5	5	97	触媒NO.101
比較例2	Ag,3wt%/TiO <sub>2</sub>	12	99	触媒NO.201
比較例3	Pt,3wt%/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	5	100	触媒NO.301
比較例4	Pt,3wt%/ZSM-5	5	100	触媒NO.401
比較例5	Co,3wt%/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	8	100	触媒NO.501
比較例6	Ag,3wt%/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	2	85	触媒NO.1
比較例7	Ag,3wt%/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	0	—	触媒NO.1

(4)

特開平8-38906

フロントページの続き

(72)発明者 屋宜盛康  
茨城県つくば市勘間2530番地 株式会社新  
エイシーイー内

(72)発明者 篠田 潔  
埼玉県上尾市原市1419- 1